

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ АВЕРЬЕВИТ $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2 \cdot n(\text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K})\text{Cl}_x$ И ЯРОШЕВСКИТ $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$

Владимирова В.А.¹, Сийдра О.И.^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,
vladimirovav.sbk.1998@yandex.ru

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, г. Апатиты

Изучение кристаллических структур и соответствующих свойств минералов является актуальным вопросом и одной из основных задач не только минералогии и кристаллографии, но и материаловедения. Благодаря своим уникальным кристаллическим структурам синтетические аналоги многих минеральных видов являются материалами, используемыми в различных областях современной промышленности. Разработка аккумуляторных устройств и батарей с меньшими затратами энергии являются приоритетными научными направлениями химии, физики, материаловедения, кристаллографии и кристаллохимии. Одним из таких перспективных для использования минералов, благодаря своей кристаллической структуре, является оксованадат меди с дополнительным анионом аверьевит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{MCl}_x$ ($M=\text{Cu}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$), открытый на вулкане Толбачик в 1998 году [Вергасова и др., 1998]. К данному классу химических соединений относится и природный минерал ярошевскит $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, впервые найденный также на вулкане Толбачик, «Ядовитая» fumarola.

Основной целью данной научно-исследовательской работы является получение синтетических аналогов природных минералов тройной системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$, а также последующее изучение свойств синтезированных аналогов минералов.

Кристаллы синтетического структурного аналога аверьевита $\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2(\text{Cu}^+\text{Cl})$ без щелочных металлов были получены в результате высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$, в соотношении 2:1:3. Смесь нагревалась до 600 °С, выдерживалась при данной температуре 5 часов, остужалась до 550 °С со скоростью 4 °С/ч, и затем медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 6 °С/ч. Синтетический аналог аверьевита образовался в тесной ассоциации с минералом-ванадатом меди цизитом. Отобранный кристалл был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура была уточнена в программе *SHELX* в пространственной группе $P-3m1$, $a = 6.406(4)$ Å, $c = 8.403(5)$ Å, $R_1 = 4.6$ %.

Кристаллы синтетического ярошевскита $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CuCl}_2$, в соотношении 10:1:6. Поддерживался температурный режим аналогичный тому, который соблюдался при образовании синтетического аверьевита. Отобранный кристалл синтетического аналога ярошевскита был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура была уточнена в программе *SHELX* в пространственной группе $P-1$: $a = 6.472(4)$ Å, $b = 8.343(6)$ Å, $c = 9.206(7)$ Å, $\alpha = 105.177^\circ$, $\beta = 96.215^\circ$, $\gamma = 107.642^\circ$, $R_1 = 4.8$ %. Кристаллическая структура представляет собой цепочки из тетраэдров $[\text{OCu}_4]^{6+}$, соединенных по медным вершинам $(\text{Cu})^{2+}$, и окружающих их тетраэдров $[\text{VO}_4]^{3-}$. Кристаллы синтетического ярошевскита характеризуются призматическим габитусом и темно-синим цветом зерен (рис. 1).

Кристаллическая структура аналога аверьевита построена на основе слоев $[\text{Cu}^{2+}_5\text{O}_2]^{6+}$, слои окружены ванадатными тетраэдрами по принципу «грань-к-грани». В структуре присутствуют широкие каналы,

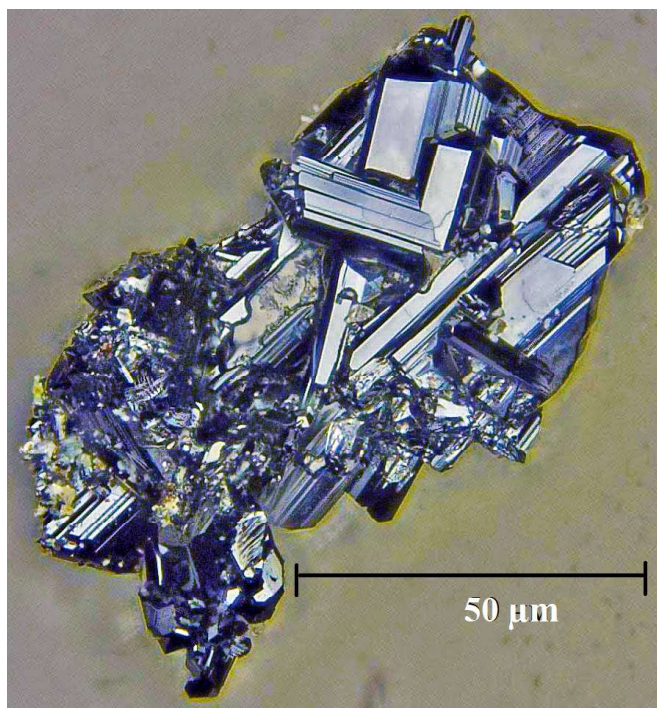


Рис. 1. Фотография кристаллов синтетического ярошевскита

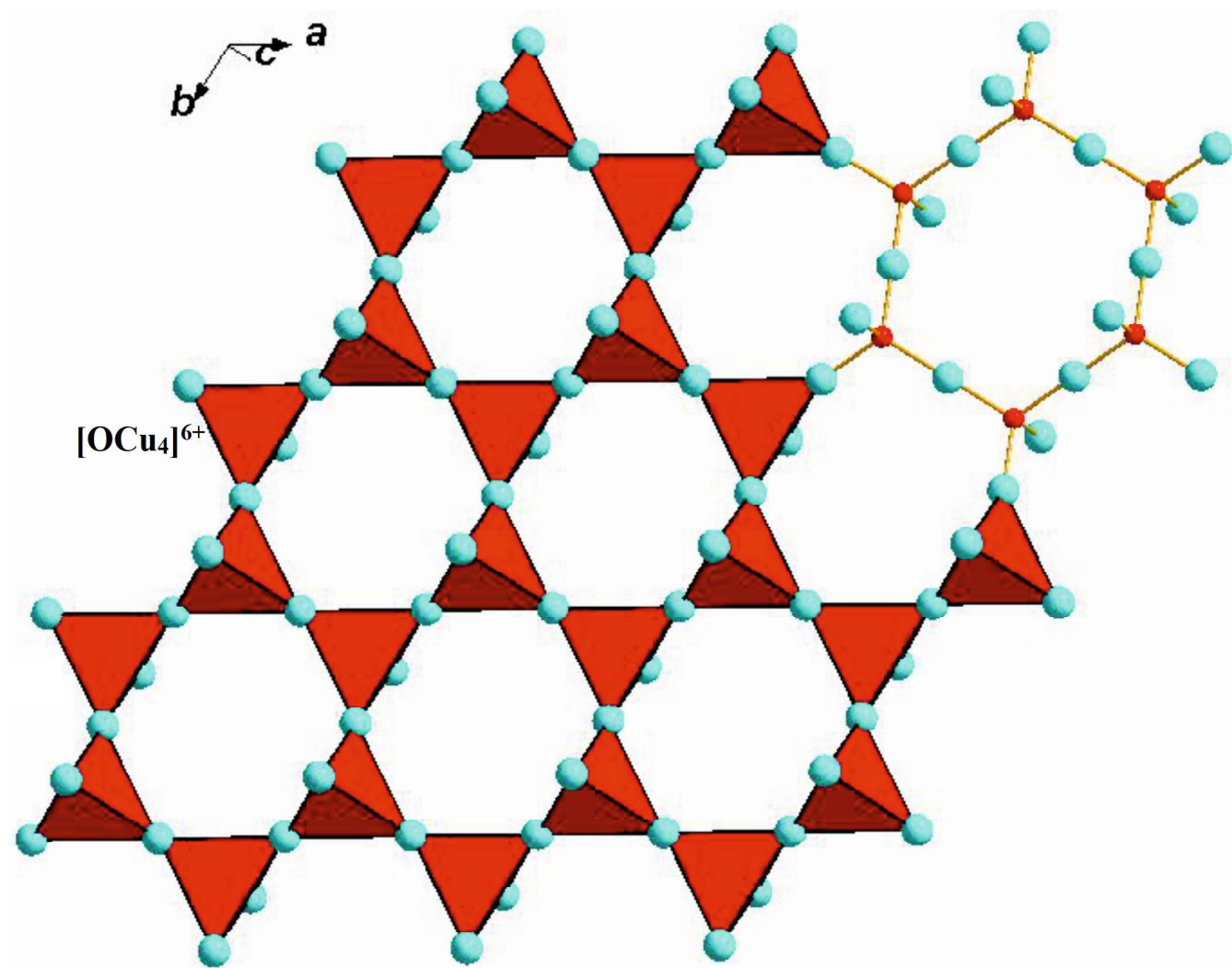


Рис. 2. Структура кагомэ, образованная оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{OCu}_4]^{6+}$

вытянутые вдоль оси c , имеющие диаметр 6.406 \AA . В структуре природного минерала в данных каналах располагаются хлоридные комплексы с щелочными металлами и двухвалентной медью, в то время как в синтетическом аналоге располагаются комплексы Cu^+Cl .

Одним из наиболее интересных аспектов кристаллической структуры синтетического аналога аверьевита является наличие широких каналов в пористом каркасе, что позволяет предположить возможность ионообменных реакций с другими комплексами. Синтетический аналог аверьевита является плохорастворимым соединением, а также устойчивым в воде при кипячении. Выполнены ионообменные эксперименты и получены кристаллы $\text{Cu}_5^{2+}\text{O}_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2(\text{K}^+\text{Cl})$.

Катионы меди Cu^{2+} в кристаллической структуре синтетического аналога аверьевита образуют правильные симметричные сетки кагомэ (рис. 2). Для таких структур отмечаются исключительные магнитные свойства, обусловленные образованием

фрустрированных решеток и приводящие к появлению эффекта спиновой жидкости. Исследования магнитных свойств в данный момент выполняются.

Результаты исследования магнитных свойств образца ярошевскита показали данные, которые на сегодняшний день интерпретированы следующим образом. Выше 200 K наблюдается обычное парамагнитное поведение (рис. 3), эффективный магнитный момент составляет 1.78 mB/Cu , тогда как ожидаемая величина должна составлять 1.73 mB/Cu , то есть все 9 атомов меди – магнитные. В районе $24\text{--}27 \text{ K}$ (рис. 4) есть магнитный переход, при котором восприимчивость резко возрастает: это может быть признаком ферромагнитного поведения, однако момент насыщения составляет всего 1.4 mB/f.u. , тогда как для ферромагнетика мы бы ожидали 1 mB/Cu , что в пересчете составляет 9 mB/f.u. Это может означать, что магнитные моменты упорядочиваются скорее антиферромагнитно, поскольку величина 1.4 mB/f.u. не является целой, тогда как для ферромагнетика должны были наблюдаться более целые числа: например, 1 mB/f.u.

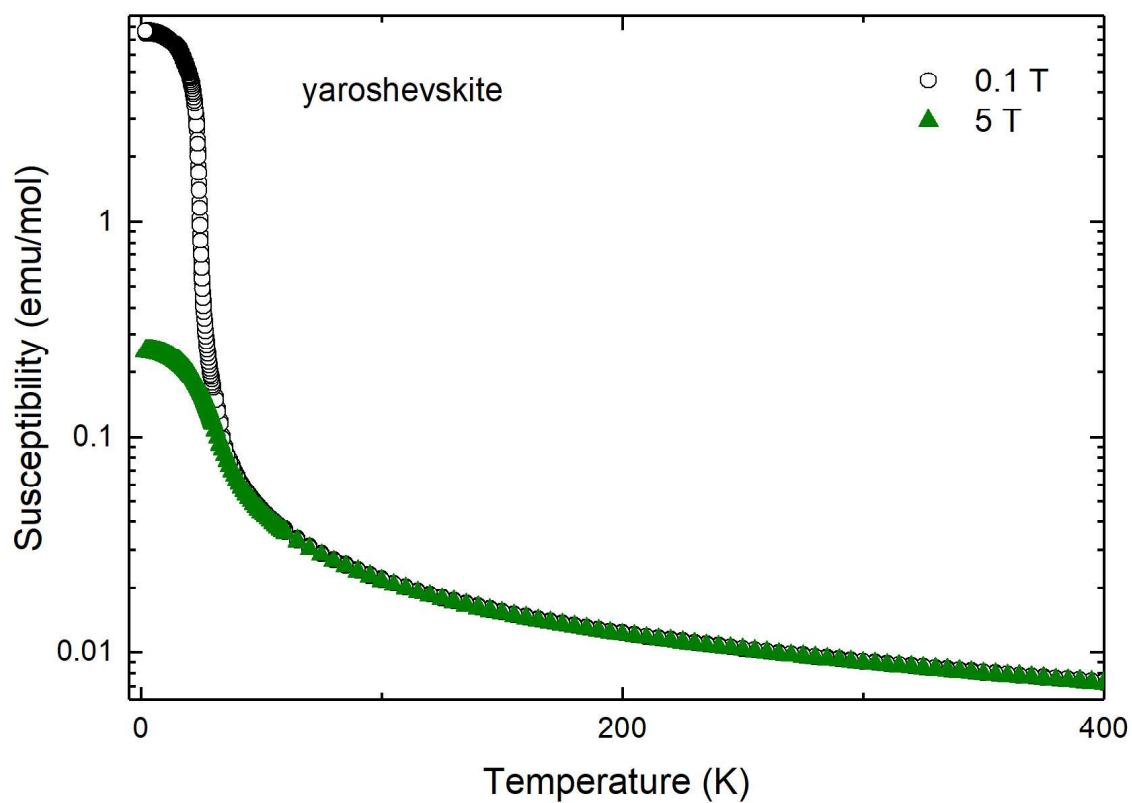


Рис. 3. График зависимости магнитной восприимчивости от изменения температуры для образца синтетического яршевскита

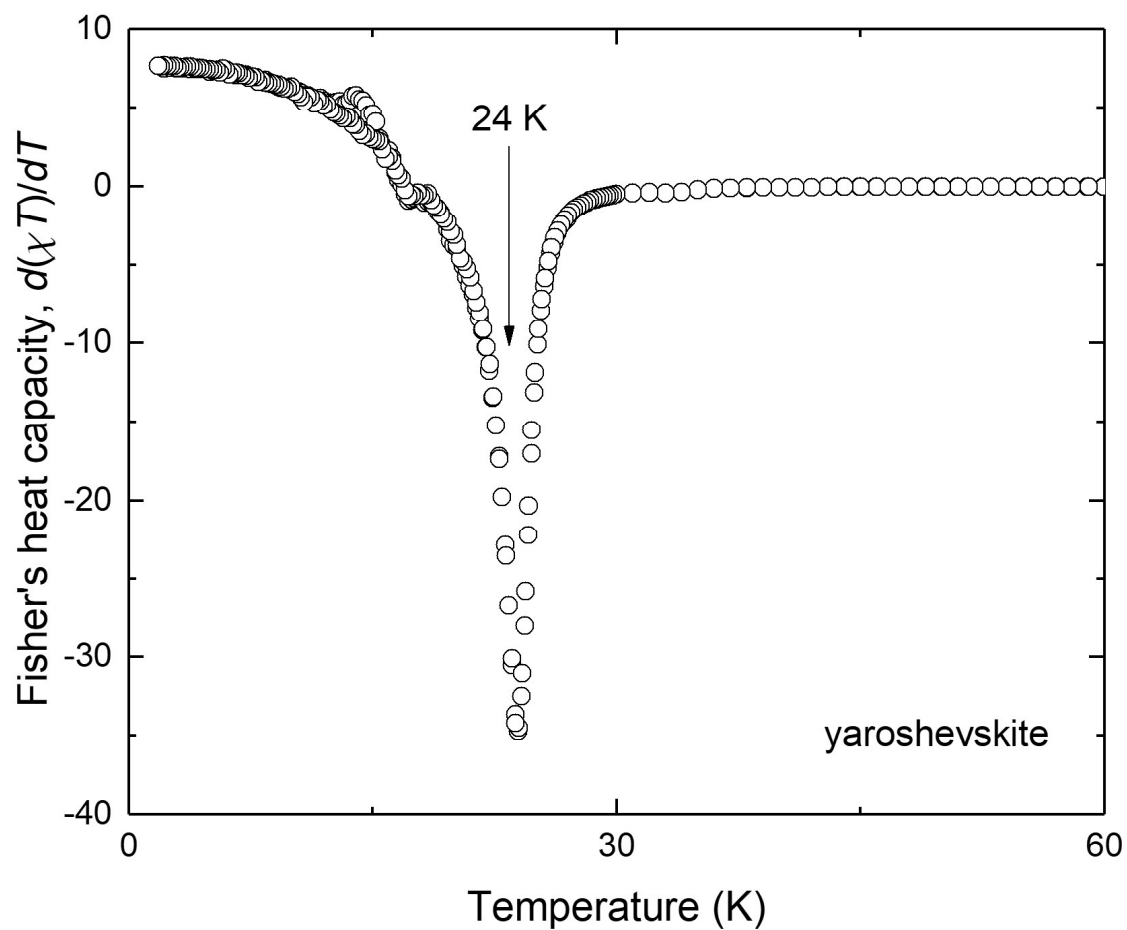


Рис. 4. График зависимости теплоемкости от изменения температуры для образца синтетического яршевскита

Также интересным фактом стоит отметить, что температура магнитного упорядочения 24–27 К, представленная на рисунке 3, является заметно меньшей по сравнению с температурой Кюри-Вейсса, составляющей величину 95 К, которая характеризует энергию магнитных взаимодействий. В простом ферро/антиферромагнетике две этих температуры должны были бы совпасть. Когда же одна температура сильно ниже другой, это можно объяснить как признак магнитной фрустрации.

Недавние исследования ученых из Массачусетского технологического института, Гарвардского университета и Национальной лаборатории имени Лоуренса в Беркли позволили сделать вывод, что структуры с эффектом фрустрации влияют на прохождение электрического тока. Во время пропускания электрического тока через такую структуру, было обнаружено, что треугольные части решетки странным образом влияли на протекающие электроны. Вместо того, чтобы проходить через решетку напрямую, электроны отклонялись или даже меняли направление на противоположное. Полученный квантовый эффект ученые сравнивают с эффектом Холла, при котором электроны в двумерной проводящей пластине начинают двигаться по циклическим траекториям вдоль проводника без потери энергии.

Исследование будет продолжаться, осваиваются новые методы и оборудование с целью достижения больших результатов.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-17-10085. Рентгеновские исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

ЛИТЕРАТУРА

1. Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Аналиев В.В. Аверьевит $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{M}_x$ – новый минерал вулканических эксгальций. Доклады РАН. 1998. Т. 359. С. 804–807.